



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 567 940 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 93106590.8

51 Int. Cl.⁵: C09D 4/00, C09D 4/06,
C08F 299/02

22 Anmeldetag: 22.04.93

30 Priorität: 29.04.92 DE 4213999

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.11.93 Patentblatt 93/44

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL

71 Anmelder: GLUNZ AG
Glunz Dorf
D-59063 Hamm(DE)

72 Erfinder: Kramer, Jürgen Dr
Stieglitzweg, 30
D- 2107 Rosengarten(DE)
Erfinder: Kranz, Udo
Nussbaumallee 70
D- 4780 Lippstadt(DE)

74 Vertreter: Rehberg, Elmar, Dipl.-Ing.
Am Kirschberge 22
Postfach 3162
D-37021 Göttingen (DE)

54 **Härtbare Mischung für die Herstellung einer hochabriebfesten Beschichtung.**

57 Eine insbesondere mittels Elektronenstrahlung härtbare Mischung für die Herstellung einer hochabriebfesten Beschichtung weist einen Anteil aus Acrylat-Oligomeren auf. Ein weiterer Anteil der Mischung besteht aus in gehärtetem Zustand in den Acrylat-Oligomeren zumindest nicht vollständig löslichen Zähelelastifizierern. Beim Härten der Mischung erfolgt so eine Phasenseparation in mindestens zwei verschiedene Mikrophasen mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften.

EP 0 567 940 A1

Die Erfindung bezieht sich auf eine durch Strahlung, Elektronenstrahlung härtbare Mischung für die Herstellung einer hochabriebfesten Beschichtung, mit einem Anteil aus Acrylat-Oligomeren. Weiterhin sollen ein Verfahren zur Herstellung einer hochabriebfesten Beschichtung unter Verwendung der härtbaren Mischung sowie eine hochabriebfeste Beschichtung selbst beschrieben werden.

Zur optischen Aufwertung verschiedener Oberflächen werden diese mit insbesondere farbigen Beschichtungen versehen. Diese Beschichtungen sind dann jedoch nicht nur dem Auge sondern auch mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt. Es ist darum notwendig, die Beschichtungen so zu gestalten, daß keine mechanischen Überbeanspruchungen auftreten. Dies stellt vor allem hohe Anforderungen an die Abriebfestigkeit der Beschichtungen.

Bekannte hochabriebfeste Beschichtungen basieren auf melamingetränkten Papieren, die einseitig mit in das Melamin eingelagerten, hochabriebfesten Materialien verstärkt sind. Die Papiere werden auf die zu dekorierenden Oberflächen aufgebracht oder beispielsweise bei der Herstellung von beschichteten Spanplatten direkt mit einer Masse aus Spänen und Bindemittel heiß verpreßt. Die Abriebfestigkeit von Beschichtungen wird in Taber-Umdrehungen angegeben. Beispielsweise bedeutet eine Abriebfestigkeit von 1.000 Taber-Umdrehungen, daß die Beschichtung erst nach über 1.000 Umdrehungen eines Test-Tabers eines sogenannten "Taber Abrasors" an den ersten Stellen von der beschichteten Oberfläche entfernt wird. Die bekannten auf mit Melaminharz getränkten Papieren basierenden Beschichtungen weisen je nach dem Anteil des hochabriebfesten Materials Abriebfestigkeiten bis zu 5.000 Taber-Umdrehungen auf. Dieser sehr hohe Wert geht jedoch zu Lasten der optischen Qualität der Beschichtung. Bei guter optischer Qualität sind nur Abriebfestigkeiten von einigen 100 Taber-Umdrehungen zu erreichen. Hauptnachteil der bekannten Beschichtungen auf der Basis von Papier ist deren aufwendige Handhabung beim Aufbringen auf die zu beschichtenden Oberflächen. Hinzu kommen nicht unerhebliche Kosten für die separate Herstellung der Beschichtung unabhängig von der Oberfläche.

Eine härtbare Mischung der eingangs beschriebenen Art ist aus der EP-PS 0 014 901 bekannt. In deren Beispiel 2 wird eine Kunststoffbeschichtung aus aliphatischem Urethanacrylat und Hexandiol-diacylat beschrieben. Das Urethanacrylat macht 42,5 Gewichts-% der Mischung aus und ist unter dem Handelsnamen Ebecryl 264 der Firma UCB S.A. erhältlich. Das Hexandiol-diacylat macht 57,5 Gewichts-% aus und ist ein Reaktivverdünner für das Urethanacrylat. Die Kunststoffbeschichtung wird lösungsmittelfrei aufgetragen und durch Elek-

tronenstrahlung gehärtet. Dabei entsteht eine für Kunststoffoberflächen außergewöhnliche Kratzfestigkeit und Härte. Die Abriebfestigkeit der Kunststoffbeschichtung bleibt jedoch mit einigen 100 Taber-Umdrehungen weit unter dem Wert zurück, der beispielsweise für Arbeitsplatten oder im Fußbodenbereich benötigt wird. Andererseits ist die bekannte Kunststoffbeschichtung zur Aufnahme eines Bildes geeignet. Hierzu wird sie mit einem Transferdruckträger in Kontakt gebracht und für kurze Zeit erhitzt. Diese Eigenschaft der Kunststoffbeschichtung erlaubt den Verzicht auf ein Papier als eigentlichen Dekorträger. Hierdurch wird das Aufbringen der Beschichtung auf die zu dekorierende Oberfläche erleichtert.

Neben der Härtung von Mischungen aus niedermolekularen Polymeren durch Elektronenstrahlung sind auch Härteverfahren bekannt, bei denen Infrarot- oder UV-Strahlung Verwendung findet.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde eine härtbare Mischung der eingangs beschriebenen Art aufzuzeigen, die leicht zu handhaben ist und dennoch hervorragende Abriebswerte aufweist. Weiterhin soll eine hochabriebfeste Beschichtung aufgezeigt werden.

Erfindungsgemäß wird dies bei einer härtbaren Mischung der eingangs beschriebenen Art dadurch erreicht, daß die Mischung einen weiteren Anteil aus in gehärtetem Zustand in dem Acrylat-Oligomeren zumindest nicht vollständig löslichen Zähe-lastifizierern aufweist, so daß nach dem Härten der Mischung mindestens zwei verschiedene, fein verteilte Mikrophasen mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften nebeneinander in der Beschichtung vorliegen. Zweiphasige Gemische in hochabriebfesten Beschichtungen wiesen bislang eine Trägermatrix und in die Matrix eingebettete abriebfeste Materialien auf bei relativ grober Phasenverteilung auf. Die Abriebfestigkeit der Beschichtung resultierte dabei ausschließlich aus der Resistenz der abriebfesten Materialien. Mit der neuen härtbaren Mischung wird ein anderer Weg bestritten. Die in einer mikromorphologischen Struktur fein verteilt nebeneinander vorliegenden Mikrophasen führen hier im wesentlichen dazu, daß sich Beschädigungen der Beschichtung in der Beschichtung nicht ungehindert fortpflanzen können. Die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der einzelnen Mikrophasen verhindern beispielsweise das Durchlaufen von Rissen, welche den Abrieb durch das Losbrechen größerer Partikel aus der Beschichtung stark beschleunigen. Die Bereiche der verschiedenen Mikrophasen in dem Phasengemisch sind jeweils verhältnismäßig klein. Es ist nicht von einer Matrix mit eingelagerten Materialien sondern statt dessen von einer zweiphasigen, mikromorphologischen Struktur zu sprechen. Entsprechend beruhen die Eigenschaften der Be-

schichtung nicht auf denjenigen einer Mikrophase sondern auf den gemeinsamen Eigenschaften des Phasengemisches. Wenn die härtbare Mischung auch im ungehärteten Zustand zwei Phasen nebeneinander aufweist, so ist darauf zu achten, daß eine gute Durchmischung der Phasen vorliegt. Anderenfalls besteht die Gefahr, daß die einzelnen Phasen in der gehärteten Beschichtung nicht als Mikrophasen vorliegen, sondern große geschlossene Bereiche einnehmen, in denen sich Schädigungen der Beschichtung ungehindert fortpflanzen können.

Der Anteil der Acrylat-Oligomere kann zwischen 20 und 80 Gewichts-% betragen, wobei der Anteil der Zähelastifizierer bis zu 50 Gewichts-% beträgt. Gleiche Anteile der verschiedenen Mikrophasen an der Beschichtung sind nicht Voraussetzung für die Auswirkungen der mikromorphologischen Struktur auf die Abriebfestigkeit der Beschichtung. Vielmehr können die Eigenschaften des Phasengemisches über einen weiten Bereich mit unterschiedlichen Einzelanteilen der Acrylat-Oligomere und der Zähelastifizierer genutzt werden.

Die Mischung kann weiterhin einen zusätzlichen Anteil aus Reaktivverdünnern aufweisen, der bis zu 70 Gewichts-% beträgt. Reaktivverdünnern sind vielfach notwendig, um die gewünschte Vernetzung der Acrylat-Oligomere bei der Härtung der Mischung sicherzustellen.

Vorteilhaft sind die Zähelastifizierer in ungehärtetem Zustand in den Acrylat-Oligomeren vollständig lösbar. Ein rasches Härten der Mischung, beispielsweise durch Elektronenstrahlung, ergibt so problemlos eine mikromorphologische Struktur der Beschichtung, bei der die verschiedenen Mikrophasen fein verteilt sind. Für die Ausbildung von größeren Bereichen der verschiedenen Phasen reicht ganz einfach die Zeit nicht. Außerdem erleichtert die vollständige Lösbarkeit der Zähelastifizierer in den Acrylat-Oligomeren die homogene Verteilung der einzelnen Anteile der Mischung, was seinerseits Voraussetzung für eine Beschichtung mit homogenem Aufbau, d. h. mit gleichmäßiger Phasenverteilung ist.

Die Acrylat-Oligomere können di- und/oder höherfunktionelle Acrylat-Oligomere aus der Gruppe der Epoxy-, Urethan- und Polyesteracrylate sein. Insbesondere sind Acrylat-Oligomere aus der Untergruppe der aliphatischen Polyesterurethanacrylate und/oder des Disphenol-A-Epoxydiacrylates geeignet.

Die Reaktivverdünnern können alkoxylierte, trifunktionelle Monomere des Pentaerythritols (PETA), des Trimethylolpropan (TMPTA) und/oder des Glycerols (GPTA) sein.

Die Zähelastifizierer können harte, anorganische Zuschlagstoffe sein. In diesem Fall wird die Abriebfestigkeit der Beschichtung neben der mikromorphologischen Struktur, auch durch die Härte

der Zuschlagstoffe bestimmt. Den harten, anorganischen Zuschlagstoffen kommt bei der neuen Erfindung also eine Doppelfunktion zu. Geeignete anorganische Zuschlagstoffe sind beispielsweise Aluminiumoxyd, Siliziumdioxid, Eisen-III-Oxyd, Titanoxyd, Calciumoxyd und/oder Natriumoxyd. Ebenso sind natürlich vorkommende Gemische dieser Oxide als Zuschlagstoffe für die Beschichtung verwendbar.

Die Zähelastifizierer können aber auch reaktive, flüssige Polymere sein. Diese Substanzen, die auch als RPL's (Reaktiv Liquid Polymers) bekannt sind, weisen keine eigene hohe Abriebfestigkeit auf. Durch ihren Zusatz wird die Beschichtung aussch. aufgrund der entstehenden mikromorphologischen Struktur abriebfest. Besonders geeignete reaktive, flüssige Polymere sind flüssige vinyl- oder acrylgruppendedeterminierte Nitril-, Butadien- und/oder Silikonkautschuke.

Neben den Acrylat-Oligomeren, den Reaktivverdünnern und den Zähelastifizierern können der Mischung Verlaufsmittel, Benetzungsmittel, Mattierungsmittel, Fotoinitiatoren und/oder Farbpigmente in einem Anteil bis zu fünf Gewichts-% zugesetzt sein. Mit diesen Hilfsstoffen sind andere Eigenschaften der Beschichtung neben der Abriebfestigkeit einstellbar. Die Beschichtung ist grundsätzlich auch für die Bildübertragung mittels Transferdruckträgern geeignet. Die Mikrophasen führen nicht zu einer sich bei der Bildübertragung auswirkenden Aufteilung der Beschichtung in Bereiche mit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten.

Bei der erfindungsgemäßen Verwendung der härtbaren Mischung bei der Herstellung einer hochabriebfesten Beschichtung auf einer Oberfläche wird die Mischung durch Sprühen, Gießen oder Walzen auf die Oberfläche aufgetragen und anschließend durch Strahlung, insbesondere Elektronenstrahlung gehärtet. Das Aufbringen der Mischung auf die Oberfläche erfordert im Vergleich zu dem Einsatz von mit Melamin getränkten Papieren nur einen geringen Aufwand. Die Mischung läßt sich beispielsweise einfach auf die Oberflächen aufsprühen. Hierdurch entsteht auch eine gute Verbindung der Beschichtung mit der Oberfläche.

Eine hochabriebfeste Beschichtung ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung eine mikromorphologische Struktur aus mindestens zwei verschiedenen Mikrophasen mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften aufweist, wobei eine Mikrophase im wesentlichen aus vernetzten Acrylat-Oligomeren besteht. Wie bereits erläutert besteht der wesentliche Unterschied der mikromorphologischen Struktur zu in eine Matrix eingebetteten abriebfesten Materialien darin, daß die mikromorphologische Struktur die Eigenschaften der gesamten Beschichtung ändert. So ist die gesamte Beschichtung und nicht nur der

Anteil der abriebfesten Materialien für die guten Abriebeigenschaften verantwortlich. Außerdem macht sich die mikromorphologische Struktur wegen ihrer feinen Aufteilung optisch so gut wie nicht bemerkbar. Die neue Beschichtung bietet also nicht nur in technischer Hinsicht Vorteile.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert:

Aus 60 Gewichts-% Oligotriacrylat, 25 Gewichts-% Bisphenol-A-Epoxydiacrylat und 15 Gewichts-% mineralischen Zähelelastifizierern wurde eine härtbare Mischung hergestellt. Die Härtung der auf eine Oberfläche aufgespritzten Mischung erfolgte durch Elektronenstrahlung. Die Schichtstärke der resultierenden Beschichtung betrug 80 µm. Die Abriebfestigkeit der Beschichtung wurde zu 4.000 bis 5.000 Taber-Umdrehungen (Taber Test CS 42 / 500g Rollen nach DIN 5379) bestimmt.

Eine zum Vergleich ohne mineralische, d. h. harte, anorganische Zähelelastifizierer erstellte Mischung wies 68 Gewichts-% Oligotriacrylat und 34 Gewichts-% Bisphenol-A-Epoxydiacrylat auf. Die entsprechende, ebenfalls durch Elektronenstrahlung gehärtete Beschichtung zeigte bei 80 µm Schichtstärke eine Abriebfestigkeit von nur 300 bis 400 Taber-Umdrehungen. Der erfindungsgemäße Zuschlag von mineralischen Zähelelastifizierern reicht als solcher nicht aus, den Anstieg in der Abriebfestigkeit zu erklären. Dieser beruht im wesentlichen auf der Ausbildung einer mikromorphologischen Struktur in der erfindungsgemäßen Beschichtung. Hierbei bildet der mineralische Zähelelastifizierer eine separate Mikrophase.

Patentansprüche

1. Durch Strahlung, insbesondere Elektronenstrahlung härtbare Mischung für die Herstellung einer hochabriebfesten Beschichtung, mit einem Anteil aus Acrylat-Oligomeren, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung einen weiteren Anteil aus in gehärtetem Zustand in den Acrylat-Oligomeren zumindest nicht vollständig löslichen Zähelelastifizierern aufweist, so daß nach dem Härten der Mischung mindestens zwei verschiedene, fein verteilte Mikrophasen mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften nebeneinander in der Beschichtung vorliegen.
2. Härtbare Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Acrylat-Oligomere zwischen 20 und 80 Gewichts-% beträgt und daß der Anteil der Zähelelastifizierer bis zu 50 Gewichts-% beträgt.
3. Härtbare Mischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung ei-

nen zusätzlichen Anteil aus Reaktivverdünnern aufweist, der bis zu 70 Gewichts-% beträgt.

4. Härtbare Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zähelelastifizierer in ungehärtetem Zustand in den Acrylat-Oligomeren vollständig lösbar sind.
5. Härtbare Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylat-Oligomere di- und/oder höherfunktionelle Acrylat-Oligomere aus der Gruppe der Epoxy-, Urethan- und Polyesteracrylate sind.
6. Härtbare Mischung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylat-Oligomere aus der Untergruppe der aliphatischen Polyesterurethanacrylate und/oder des Bisphenol-A-Epoxydiacrylates stammen.
7. Härtbare Mischung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktivverdünner alkoxylierte, trifunktionelle Monomere des Pentaerythritols (PETA), des Trimethylolpropan (TMPTA) und/oder des Glycerols (GPTA) sind.
8. Härtbare Mischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zähelelastifizierer harte, anorganische Zuschlagstoffe sind.
9. Härtbare Mischung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Zuschlagstoffe Aluminiumoxyd, Siliziumdioxid, Eisen-III-oxid, Titanoxid, Calciumoxyd und/oder NaO aufweisen oder ein natürlich vorkommendes Gemisch hieraus sind.
10. Härtbare Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zähelelastifizierer reaktive, flüssige Polymere, sogenannte RPL's (Reaktiv Liquid Polymers), sind.
11. Härtbare Mischung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktiven, flüssigen Polymere flüssige vinyl- oder acrylgruppenterminierte Nitrit-, Butadien- und/oder Silikonkautschuke sind.
12. Härtbare Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischung Verlaufsmittel, Benetzungsmittel, Mattierungsmittel, Photoinitiatoren und/oder Farbpigmente in einem Anteil bis zu 5 Gewichts-% zugesetzt sind.
13. Verwendung einer härtbaren Mischung nach einem der voranstehenden Ansprüche 1 bis 12

bei der Herstellung einer hochabriebfesten Beschichtung auf einer Oberfläche, wobei die Mischung durch Sprühen, Gießen oder Walzen auf die Oberfläche aufgetragen und anschließend durch Strahlung, insbesondere Elektronenstrahlung gehärtet wird. 5

14. Hochabriebfeste Beschichtung, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung eine mikromorphologische Struktur aus mindestens 10
zwei verschiedenen Mikrophasen mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften aufweist, wobei eine Mikrophase im wesentlichen aus vernetzten Acrylat-Oligomeren besteht. 15

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 6590

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 5)
A	DE-A-3 332 004 (ROBERT BOSCH GMBH) * das ganze Dokument *	1-9, 12, 13	C09D4/00 C09D4/06 C08F299/02
A	EP-A-0 129 191 (B. F. GOODRICH)	1, 10, 11	
A	EP-A-0 330 115 (SOMAR CORPORATION) * Anspruch 1 * * Seite 3, Zeile 1 - Zeile 12 *	1-9	
			RESEARCHERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 5)
			C08F C09D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Ort des Erfinders		Datum der Recherche	
DEN HAAG		17 AUGUST 1993	
		Erfinder	
		ANDRIOLLO G.R.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung als betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : wissenschaftliche Offenbarung P : Zwischeninventar		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundätze E : älteres Patendokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 136 (01.01.93)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)